



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09027640 A**(43) Date of publication of application: **28 . 01 . 97**

(51) Int. Cl.

**H01L 33/00**  
**H01L 21/205**  
**H01S 3/18**

(21) Application number: **07177335**(22) Date of filing: **13 . 07 . 95**(71) Applicant: **SUMITOMO CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **IECHIKA YASUSHI**  
**ONO YOSHINOBU**  
**TAKADA TOMOYUKI**

(54) **III-V COMPOUND SEMICONDUCTOR AND  
 LIGHT-EMITTING ELEMENT**

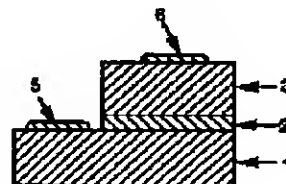
(57) Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a compound semiconductor which provides a light-emitting element having a superior luminous efficacy, by a method wherein a III-V compound semiconductor layer, the half band width of a rocking curve in the peak of a diffraction in the specified face in the X-ray diffraction of which is within a specified range, is used as a base layer for a luminous layer and the like.

**SOLUTION:** A III-V compound semiconductor comprises a laminated structure formed by growing a second III-V compound semiconductor layer 2, which is shown in a general formula:  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$  and has a thickness of  $10\text{\AA}$  or thicker and  $90\text{\AA}$  or thinner, by a vapor growth method on a first III-V compound semiconductor layer 1, which is shown in a general formula:  $\text{Ga}_a\text{Al}_b\text{N}$ . Provided that, the (a), the (b), the (x), the (y) and the (z) are used on the conditions of  $a+b=1$ ,  $0\leq a\leq 1$ ,  $0\leq b\leq 1$  and  $x+y+z=1$ ,  $0\leq x\leq 1$ ,  $0\leq y\leq 1$  and  $0\leq z\leq 1$ . In such the III-V compound semiconductor, the half band width of a rocking curve in the peak of a diffraction in the face (0002) in an X-ray diffraction of the layer 1 is set to one smaller than 13 minutes.

For example, an InGaAlN layer 2 and a P-type InGaAlN layer 3 are formed on an N-type GaAlN layer 1 to form a light-emitting diode.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(10)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-27640

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月28日

(51) IntCl <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 33/00			H 0 1 L 33/00	C
21/205			21/205	
H 0 1 S 3/18			H 0 1 S 3/18	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-177335

(22) 出願日 平成7年(1995) 7月13日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 家近 泰

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(72) 発明者 小野 善伸

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(72) 発明者 高田 朋幸

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 3-5族化合物半導体および発光素子

(57) 【要約】

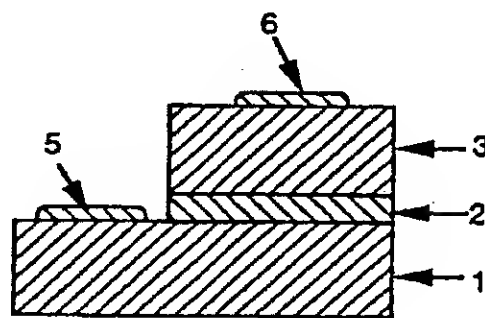
【課題】優れた発光効率を有する発光素子および該発光素子を与える3-5族化合物半導体を提供する。

【解決手段】(1) 一般式Ga, Al, N (ただし、 $a+b=1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ ) で表される第1の3-5族化合物半導体1の上に、一般式In, Ga, Al, N (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ ) で表される厚みが10Å以上90Å以下の第2の3-5族化合物半導体2を、気相成長法により成長させてなる積層構造を含む3-5族化合物半導体であって、第1の3-5族化合物半導体層のX線回折における(0002)面の回折ピークのロッピングカーブ半値幅が1/3分より小さいことを特徴とする3-5族化合物半導体。

(2) 第2の3-5族化合物半導体の層中に含まれるS, I, Ge, Cd, MgおよびZnの各元素の濃度がいずれも $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする

(1) 記載の3-5族化合物半導体。

(3) 前記(1)または(2)記載の3-5族化合物半導体を用いた発光素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式  $Ga_xAl_yN$  (ただし、 $a+b=1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ ) で表される第1の3-5族化合物半導体の上に、一般式  $In_xGa_yAl_zN$  (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ ) で表される厚みが10Å以上90Å以下の第2の3-5族化合物半導体を、気相成長法により成長させてなる積層構造を含む3-5族化合物半導体であって、第1の3-5族化合物半導体層のX線回折における(0002)面の回折ピークのロッキングカーブ半値幅が13分より小さいことを特徴とする3-5族化合物半導体。

【請求項2】第2の3-5族化合物半導体の層中に含まれるS、Ge、Cd、MgおよびZnの各元素の濃度がいずれも $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の3-5族化合物半導体。

【請求項3】請求項1または2記載の3-5族化合物半導体を用いた発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般式  $In_xGa_yAl_zN$  (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ ) を含む3-5族化合物半導体およびこれを用いた発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】紫外もしくは青色の発光ダイオード(以下、LEDと記すことがある。)または紫外もしくは青色のレーザダイオード等の発光素子の材料として、一般式  $In_xGa_yAl_zN$  (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ ) で表される3-5族化合物半導体が知られている。特に、 $InN$ を混晶比で10%以上含むものは1n濃度に応じて可視領域での発光波長を調整できるため、表示用途に特に重要である。該3-5族化合物半導体はサファイア、GaAs、ZnO等の種々の基板の上に成膜することが試みられているが、格子定数や化学的性質が該化合物半導体と大きく異なるため、充分高品質の結晶が得られていない。このため、該化合物半導体と格子定数、化学的性質がよく似ているGaNの結晶をまず成長し、この上に該化合物半導体を成長することで優れた結晶を得ることが試みられている(特公昭55-3834号公報)。

【0003】ところで、該3-5族化合物半導体のGaN単結晶上への成長では、下地となるGaN単結晶のX線回折における(0002)面の回折ピークのロッキングカーブ半値幅が15分以下の場合に優れた結晶が得られるという報告がある(特開平6-216409号公報)。ここでロッキングカーブとは、結晶に一定方向から単色X線をあて、目的の回折ピーク付近で結晶を回転させて得られるX線の回折強度分布曲線のことである。

一方、該化合物半導体素子を用いた発光素子において

は、該化合物半導体の表面が非鏡面となるような結晶成長を行なうことで光の取り出し効率を高め、輝度が向上できることが報告されている(特開平6-291368号公報)。この場合、結晶表面が非鏡面であることは結晶性が低下していることを示す。この2つの例から、該化合物半導体を用いた発光素子では、用いる結晶性の良悪だけでは発光効率の高低は単純に判断できないことがわかる。

【0004】ところでLEDの発光機構は2つに大別できる。一つは注入された電子と正孔が結晶中に導入された不純物によってバンドギャップ中に形成される不純物準位を介して再結合する機構で、一般に不純物発光と呼ばれる。不純物発光によるものでは、母体の結晶のバンド構造が間接遷移型と呼ばれる禁制遷移であっても、発光が不純物を介して起きるため、比較的容易に大きな発光効率を得ることができ、また導入する不純物の種類により発光色を変化させることができるが、発光スペクトルがブロードになるため色純度がよくない等の問題がある。

【0005】もう一つの発光機構はバンド端発光と呼ばれるものであり、これは半導体結晶中で電子と正孔が不純物準位を介さず直接再結合する機構であり、バンドギャップにほぼ対応した波長の発光が得られる。バンド端発光を利用したLEDは、狭い波長範囲に発光パワーを集中することができ、発光スペクトルはシャープになり、高い色純度が達成できるという不純物発光を利用した発光素子に比べて優れた特長があるものの、原理的に結晶のバンド構造が直接型と呼ばれるものでなければならず、また高純度の結晶を用いなければならない等の点で不純物発光より実現が難しい。

【0006】該3-5族化合物半導体は直接型のバンドギャップを有し、その組成によりバンドギャップを可視領域にできる。従って、この層を発光層として用いることでバンド端発光による可視領域での発光素子が作製できる。ところで前述の該3-5族化合物半導体を用いたLEDでの結晶性を低下させることによる輝度向上の試みは、不純物発光を利用したLEDについてのものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた発光効率を有する発光素子および該発光素子を与える3-5族化合物半導体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこのような状況を見て鋭意検討の結果、発光層として特定の厚みのものを用い、かつ発光層の下地層としてX線回折における(0002)面の回折ピークのロッキングカーブ半値幅を特定の範囲内のものを用いることにより、高い発光効率の発光素子が得られることを見だし、本発明に至った。

3

【0009】即ち、本発明は、次に記す発明である。

〔1〕一般式  $Ga, Al, N$  (ただし、 $a+b=1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ ) で表される第1の3-5族化合物半導体の上に、一般式  $In, Ga, Al, N$  (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ ) で表される厚みが10Å以上90Å以下の第2の3-5族化合物半導体を、気相成長法により成長させる積層構造を含む3-5族化合物半導体であって、第1の3-5族化合物半導体層のX線回折における(0002)面の回折ピークのロッキングカーブ半値幅が13

分より小さいことを特徴とする3-5族化合物半導体。

〔2〕第2の3-5族化合物半導体の層中に含まれるS

1、Ge、Cd、MgおよびZnの各元素の濃度がいずれも $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする

〔1〕記載の3-5族化合物半導体。

〔3〕前記〔1〕または〔2〕記載の3-5族化合物半導体を用いた発光素子。

【0010】次に本発明を詳細に説明する。本発明における3-5族化合物半導体とは、一般式  $Ga, Al, N$  (ただし、 $a+b=1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ ) で表される第1の3-5族化合物半導体の上に、一般式  $In, Ga, Al, N$  (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ ) で表される厚みが10Å以上90Å以下の第2の3-5族化合物半導体を、気相成長法により成長させる積層構造を含む3-5族化合物半導体である。さらに、第2の層の膜厚は10Å以上90Å以下である。膜厚が10Åより小さいまたは90Åより大きいと、該化合物半導体を用いて発光素子とした場合、発光効率が充分でないのが好ましくない。第2の層は組成によりバンドギャップを可視領域にできるため、表示用途に特に重要である。第1の層はバンドギャップが紫外領域にあるため、可視領域にバンドギャップを有する第2の層より大きなバンドギャップをもち、したがって、第2の層と積層構造とすることで第2の層に対して電荷注入層として作用させることができる。

【0011】本発明における3-5族化合物半導体において、第1の層の結晶性は高い方が好ましい。具体的には、(0002)面の回折ピークのロッキングカーブの半値幅が13分より小さいものが好ましい。ロッキングカーブの半値幅が13分以上の場合には、大きな発光効率が得られないのが好ましくない。第1の層と第2の層の間には、一般式  $In, Ga, Al, N$  ( $x+y+z=1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ ) で表される層が挿入されていてもよい。この層はノンドープであってもS1、Ge等の不純物がドーピングされていてもよい。第2の層の上に接する一般式  $In, Ga, Al, N$  ( $x+y+z=1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ ) で表される層はノンドープであってもMg等の不純物がドーピングされていてもよい。第2の層の両側に接する  $In, Ga, Al, N$  ( $x+y+z=1$ 、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq$

4

$y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ ) 層のバンドギャップは第2の層のバンドギャップより0.1eV以上大きいことが好ましい。第2の層のバンドギャップとの差が0.1eVより小さいと、発光素子として用いた場合電子と正孔の閉じ込めがあまり十分ではなく発光効率が低下する。さらには0.3eV以上大きいことが好ましい。また、第2の層の両側に接する層のバンドギャップは5eV以下であることが好ましい。5eVより大きいと電流注入時に電流-電圧特性が悪化する。発光層である第2の層の付近で電荷濃度分布を形成することにより、効率よく発光層に電荷注入が行えるという点で、第2の層の両側に接する層はp型またはn型不純物がドーピングされていることが好ましい。しかし、不純物をドーピングすることで結晶性が低下し、発光効率が低下する場合がある。このような場合は第2の層の両側に接する層はノンドープであることが好ましい。

【0012】該3-5族化合物半導体の製造方法としては、分子線エピタキシー(以下、MBEと記すことがある。)法、有機金属気相成長(以下、MOVPEと記すことがある。)法、ハイドライド気相成長(以下、HVPEと記すことがある。)法などが挙げられる。なお、MBE法を用いる場合、窒素原料としては、窒素ガス、アンモニアおよびその他の窒素化合物を気体状態で供給する方法である気体ソース分子線エピタキシー(以下、GSMBEと記すことがある。)法が一般的に用いられている。この場合、窒素原料が化学的に不活性で、窒素原子が結晶中に取り込まれにくいことがある。その場合には、マイクロ波などにより窒素原料を励起して、活性状態にして供給することで、窒素の取り込み効率を上げることができる。

【0013】MOVPEの場合、以下のような原料を用いることができる。即ち、3族原料としては、トリメチルガリウム[( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>Ga、以下TMGと記すことがある。]、トリエチルガリウム[( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>3</sub>Ga、以下TEGと記すことがある。]等の一般式  $R_1, R_2, R_3, Ga$  (ここで、 $R_1, R_2, R_3$ は低級アルキル基を示す。)で表されるトリアルキルガリウム；トリメチルアルミニウム[( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>Al]、トリエチルアルミニウム[( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>3</sub>Al、以下TEAと記すことがある。]、トリイソブチルアルミニウム[( $i\text{-C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub>Al]等の一般式  $R_1, R_2, R_3, Al$  (ここで、 $R_1, R_2, R_3$ は低級アルキル基を示す。)で表されるトリアルキルアルミニウム；トリメチルアミンラン[( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>N:AlH<sub>2</sub>]；トリメチルインジウム[( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>In、以下TMIと記すことがある。]、トリエチルインジウム[( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>3</sub>In]等の一般式  $R_1, R_2, R_3, In$  (ここで、 $R_1, R_2, R_3$ は低級アルキル基を示す。)で表されるトリアルキルインジウム等が挙げられる。これらは単独または混合して用いられる。

第2の層は  
発光層

5

【0014】次に、5族原料としては、アンモニア、ヒドラジン、メチルヒドラジン、1、1-ジメチルヒドラジン、1、2-ジメチルヒドラジン、t-ブチルアミン、エチレンジアミンなどが挙げられる。これらは単独または混合して用いられる。これらの原料のうち、アンモニアとヒドラジンは分子中に炭素原子を含まないため、半導体中への炭素の汚染が少なく好適である。

【0015】次に、本発明の発光素子について、説明する。不純物発光の場合、発光中心をドーピングによって結晶中に導入しているため、そのドーピング量を制御することによって非発光中心となる欠陥の影響を少なくすることができる。しかし一方、バンド端発光を用いる場合には、非発光中心となる欠陥が存在するとそれだけバンド端以外でのキャリア再結合が生じ、目的とする再結合の割合は減少し、発光効率は低下することとなる。従ってバンド端発光を用いる場合にはその結晶欠陥を抑制することが重要である。このためバンド端発光による発光素子を実現するためには、第2の層に含まれる不純物の量を低く抑えなければならない。具体的には、Si、Ge、Cd、MgおよびZnの各元素について、いずれもその濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下が好ましく、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下がさらに好ましい。

【0016】バンド端発光の場合、発光色は第2の層の3族元素の組成で決まる。可視部で発光させる場合、In濃度は10%以上が好ましい。In濃度が10%より小さい場合、発光する光はほとんど紫外線であり、十分な明るさを感じることができない。In濃度を増やすにつれて発光波長が長くなり、発光波長を紫から青、緑へと調整できる。

【0017】本発明の3-5族化合物半導体を用いた発光素子の構造の例を図1と図2に示す。図1は、第2の層2の上に、第2の層よりも大きなバンドギャップを持つ第3の層3を成長し、さらに第1の層とは異なる電気伝導性の第4の層4を成長したものである。電極は第1の層1と第4の層4に形成されており、2つの電極に電圧を加えることで電流が流れ、第2の層2で発光する。図2は第3の層3に第1の層1とは異なる電気伝導性を持たせたものである。図1の例と同様に、電圧を加えることで発光する。図1の例では、結晶成長の容易さから、第1の層1はn型、第4の層4はp型とすることが一般的である。第4の層がない図2の例では、第3の層3がp型である。

【0018】

【実施例】以下実施例により本発明を詳しく説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1

窒化ガリウム系半導体は、MOVPE法により作製した。基板はサファイアC面を鏡面研磨したものを有機洗浄して用いた。成長は、水素中でまずバッファ層として600℃でTMGとアンモニアによりGaNを500Å

6

の厚みで成膜した後、TMG、アンモニアおよびドーパントとしてシラン( $\text{SiH}_4$ )を用いて1100℃でSiをドーブしたGaNを3μmの厚みで成膜した。次に、TMGとアンモニアのみを用いてノンドープのGaNを1500Åの厚みで成膜した。785℃まで降温した後、キャリアガスを水素から窒素に変え、TEG、TMI、TEAを用いて、In<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nを90秒、Ga<sub>0.1</sub>Al<sub>0.9</sub>Nを10分成長した。成長時間と得られた膜厚との関係から別途求めたIn<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nの成長速度は33Å/分、Ga<sub>0.1</sub>Al<sub>0.9</sub>Nの成長速度は25Å/分であった。従ってこれらの層の膜厚は各々50Åおよび250Åである。次に、温度を1100℃に昇温し、TMG、アンモニアおよびドーパントとしてビスシクロペンタジエニルマグネシウム〔(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mg、以下Cp<sub>2</sub>Mgと記すことがある。〕を用いてMgをドーブしたGaNを5000Å成長した。成長終了後、基板を取り出し、窒素中800℃で熱処理を行った。

【0019】このようにして得られた試料を常法に従い、電極を形成し、バンド端発光によるLEDとした。p電極としてNi-Au合金、n電極としてAlを用いた。このLEDに順方向に20mAの電流を流したところ、明瞭な青色発光を示し、輝度は265mcdであった。また、上記と同様にしてSiをドーブしたGaN層を作製し、X線回折における(0002)面の回折ピークのロッギングカーブの測定を行ったところ、その半値幅は8分であった。

#### 【0020】比較例1

基板としてC面から5度面方位のずれた基板を用いて実施例1と同様にしてSiをドーブしたGaNを作製し、X線回折における(0002)面の回折ピークのロッギングカーブの半値幅を求めたところ13分であった。これと同様の基板を用いたことを除いては実施例1と同様にしてLEDを作製し、実施例1と同様の評価を行ったところ、青色発光を示したものの、輝度は55mcdであった。

#### 【0021】実施例2

実施例1と同様にしてSiをドーブしたGaNを3μmの厚みで成膜した後、ノンドープのGaNを1500Å成膜し、800℃まで降温し、キャリアガスを水素から窒素に変え、TEG、TMI、TEAを用いて、In<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nを90秒、Ga<sub>0.1</sub>Al<sub>0.9</sub>Nを10分成長した。実施例1と同様にして求めたこれらの層の膜厚は各々50Åおよび250Åである。その後実施例1と同様にしてMgをドーブしたGaNを5000Å成長し、基板を取り出した後窒素中800℃で熱処理を行ない、バンド端発光によるLEDを作製した。このLEDに順方向に20mAの電流を流したところ、明瞭な青色発光を示し、輝度は120mcdであった。

#### 【0022】比較例2

7

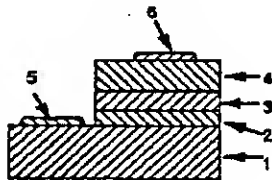
$\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$ 層の膜厚が100Åであることを除いては実施例2と同様にしてバンド端発光によるLEDを作製し、実施例2と同様の評価を行ったところ、青紫色発光を示したものの、輝度は10mcdであった。

【0023】

【発明の効果】本発明の3-5族化合物半導体を用いることにより優れた発光効率を有する発光素子が得られるので工業的価値が大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】



8

【図1】本発明の発光素子の1例を示す断面図。

【図2】本発明の発光素子の1例を示す断面図。

【符号の説明】

- 1... GaAlN層 (第1の層)
- 2... InGaAlN層 (第2の層)
- 3... InGaAlN層 (第3の層)
- 4... GaAlN層 (第4の層)
- 5... n電極
- 6... p電極

【図2】

